

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-279972
 (43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/02
 H01M 4/04
 H01M 4/38
 H01M 4/64
 H01M 10/40

(21)Application number : 2001-080568
 (22)Date of filing : 21.03.2001

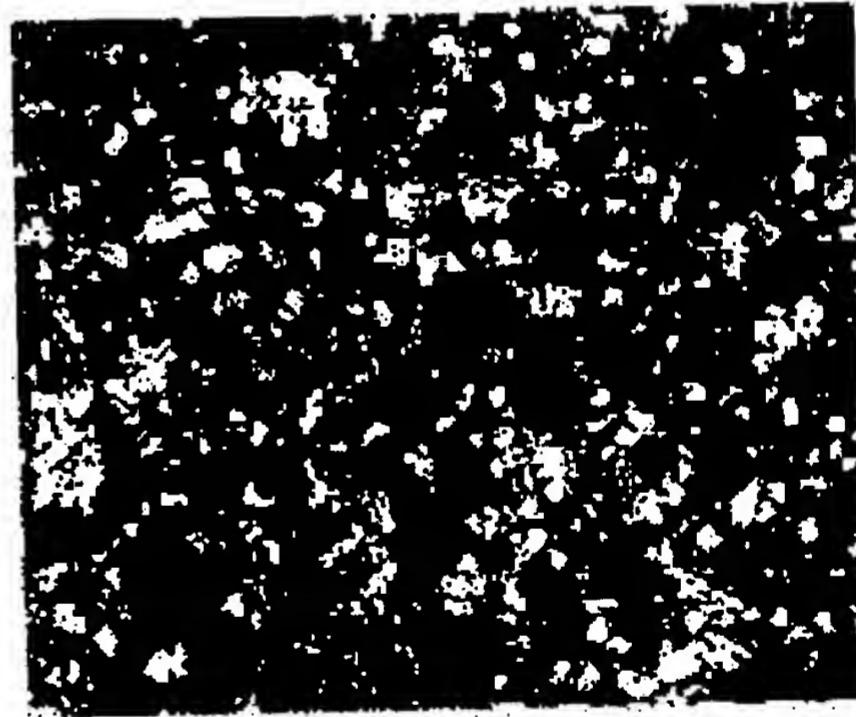
(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
 (72)Inventor : TAMURA NOBUYUKI
 OSHITA RYUJI
 FUJIMOTO MASAHISA
 FUJITANI SHIN
 JINNO MARUO

(54) ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND THE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for lithium secondary battery, having a large discharge capacity and superior charging and discharging cycle characteristics.

SOLUTION: In this electrode for lithium secondary battery, an active material film formed mainly of a metal alloyed with Li is stackingly formed on a substrate formed of a metal which is not alloyed with Li. The value of (surface roughness Ra of active material film)–(surface roughness Ra of substrate) is 0.1 μm or larger.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-279972

(P2002-279972A)

(43)公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 4/02
4/04
4/38
4/64
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/02
4/04
4/38
4/64
10/40

テマコード(参考)
D 5 H 0 1 7
A 5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-80568(P2001-80568)

(22)出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 田村 宜之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

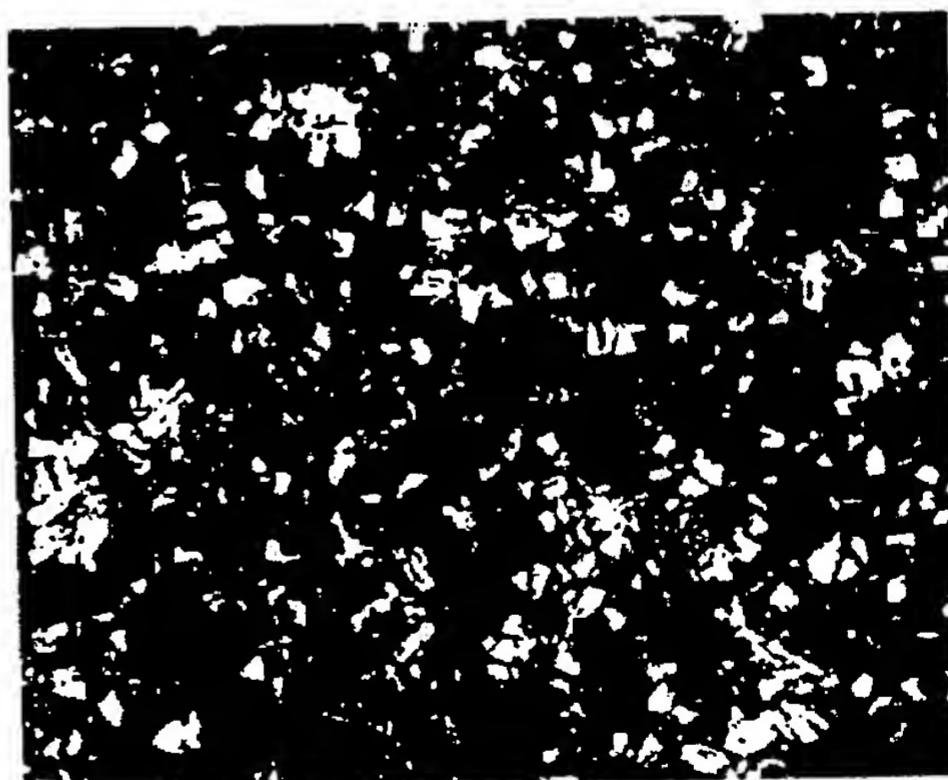
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を得る。

【解決手段】 Liと合金化しない金属からなる基板上に、Liと合金化する金属を主成分とする活性物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、(活性物質薄膜の表面粗さRa) - (基板の表面粗さRa)の値が0.1μm以上であることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 L_i と合金化しない金属からなる基板の上に、 L_i と合金化する金属を主成分とする活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池であって、

(活物質薄膜の表面粗さ R_a) - (基板の表面粗さ R_a) の値が $0.1 \mu m$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項2】 活物質薄膜の表面粗さ R_a が $0.2 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項3】 活物質薄膜の(表面積／正射影投影面積)の比が 1.5 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項4】 前記活物質薄膜の形成方法が、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法、または蒸着法であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項5】 前記活物質薄膜の形成方法が、めっき法であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項6】 前記活物質薄膜が錫または錫合金から形成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項7】 前記基板が銅箔であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項8】 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項9】 前記基板と前記活物質薄膜の界面に、前記基板成分と前記活物質成分の混合相が形成されていることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項10】 前記混合相が、活物質薄膜形成後の熱処理によって形成されていることを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】 負極活物質としてリチウム金属を用いる

と、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】 これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている(SolidState Ionics, 113-115, p57(1998))。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】 本出願人は、リチウム二次電池用電極として、銅箔などの集電体の上に電解めっき法などによりリチウムと合金化する錫などの薄膜を堆積した電極が、放電容量が大きく、比較的良好なサイクル特性を示すことを見出している。

【0006】 しかしながら、実用的なリチウム二次電池用電極とするためには、さらにサイクル特性を改善することが必要である。本発明の目的は、放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 L_i と合金化しない金属からなる基板の上に、 L_i と合金化する金属を主成分とする活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用電極であり、(活物質薄膜の表面粗さ R_a) - (基板の表面粗さ R_a) の値が $0.1 \mu m$ 以上であることを特徴としている。

【0008】 本発明においては、(活物質薄膜の表面粗さ R_a) - (基板の表面粗さ R_a) の値が $0.1 \mu m$ 以上であり、好ましくは $0.2 \mu m$ 以上であり、さらに好ましくは $0.3 \mu m$ 以上である。表面粗さ R_a は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、例えば表面粗さ計や走査型共焦点レーザー顕微鏡により測定することができる。本発明においては、活物質薄膜の表面粗さ R_a が、基板の表面粗さ R_a よりも $0.1 \mu m$ 以上大きくなっている。表面に凹凸を有する基板上に厚みの薄い薄膜を堆積して形成すると、基板表面の凹凸形状を引き継ぎ薄膜の表面にも同様の凹凸が形成される。しかしながらこののような場合、薄膜の表面粗さ R_a は、基板の表面粗さ R_a と同程度であるか、あるいはそれよりも小さな値となる。本発明において、活物質薄膜の表面粗さ R_a は、基板の表面粗さ R_a よりも $0.1 \mu m$ 以上大きな値となっている。従って、単に基板表面の凹凸形状を引き継ぐだけではなく、薄膜自身がより大きな凹凸を表面に有している。このような薄膜表面の凹凸は、表面に大きな凹凸を付与できる薄膜形成方法としたり、あるいは薄膜形成後に表面研磨やサンドブラストを行うことにより付与することができる。

【0009】 本発明において、活物質薄膜の表面粗さ R_a は、 $0.2 \mu m$ 以上であることが好ましく、さらに好

ましくは0.2~1.2μmである。一般に表面粗さRaが大きい方が良好な充放電サイクル特性が得られる。

【0010】また、本発明においては、活物質薄膜の(表面積／正射影投影面積)の比が1.5以上あることが好ましく、さらに好ましくは1.5~8程度である。この値が大きいほど活物質薄膜の表面に多くのかつ大きな凹凸が形成されることになる。正射影投影面積とは、薄膜を上方から投影したときの面積である。

(表面積／正射影投影面積)の比は、例えば走査型共焦点レーザー顕微鏡などにより測定することができる。

【0011】本発明において、活物質薄膜を基板上に形成する方法は、基板上に活物質薄膜を堆積して形成することができる方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法、及び蒸着法が挙げられる。蒸着法としては、CVD法や真空蒸着法などが挙げられる。特に、めっき法によれば、表面に大きな凹凸を有する薄膜を形成することが容易であるので、好ましい。めっき法としては、上述のように電解めっき法及び無電解めっき法がある。表面に大きな凹凸を形成するめっき法としては、いわゆる無光沢めっきが知られている。このような無光沢めっき用のめっき液は、市販品などとして容易に入手することができる。

【0012】また、電解めっき法により活物質薄膜を形成する場合には、めっきの際の電流密度などを変化させたり、あるいは2段階でめっきを行うなどの方法により表面に大きな凹凸を形成することができる。

【0013】本発明における活物質薄膜の表面形状については特に限定されるものではないが、実施例における図1、2、4、及び5に示すような角錐状の凸部を有する表面形状であることが好ましい。

【0014】本発明における活物質薄膜は、Liと合金化する金属を主成分としている。Liと合金化する金属としては、錫、ケイ素、アルミニウム、ゲルマニウムなどが挙げられる。めっき法により形成する薄膜としては、錫または錫合金が好ましい。錫合金としては、Sn-Pb、Sn-Co、Sn-Inなどが挙げられる。錫または錫合金からなる活物質薄膜を形成する場合、薄膜中に、特に薄膜の表面に酸化錫が存在していることが好ましい。酸化錫が存在することにより、電解液との反応を抑制し、さらに充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0015】本発明において用いる基板は、Liと合金化しない金属からなる基板である。Liと合金化しない金属とは、具体的にはLiと固溶体や金属間化合物を形成しない化合物が挙げられる。具体的には、Liと二元状態図で合金状態が存在しない金属である。このような金属としては、例えば、Cu、Fe、Ni、Co、Mo、W、Taなどが挙げられる。また基板は、集電体としても機能させることができる。二次電池の体積当りの

エネルギー密度を高めるためには、基板はできるだけ薄いことが好ましく、従って金属箔であることが好ましい。

【0016】また、活物質薄膜として錫または錫合金からなる薄膜を用いる場合、基板は銅から形成されていることが好ましい。従って銅箔であることが好ましい。銅箔としては、表面粗さRaが大きな銅箔である、電解銅箔であることが好ましい。

【0017】本発明において、基板の表面粗さRaは、特に限定されるものではないが、0.01~2μm程度であることが好ましい。基板の厚みは、体積当り及び重量当りのエネルギー密度を考慮すれば、50μm程度以下であることが好ましい。

【0018】また、基板の表面粗さRaと局部山頂の平均間隔Sは、 $100Ra \geq S$ の関係を有することが好ましい。本発明においては、基板と活物質薄膜の界面に、基板成分と活物質成分の混合相が形成されていることが好ましい。このような混合相を形成することにより、基板に対する活物質薄膜の密着性を高めることができ、充放電サイクル特性をさらに向上させることができる。この混合相は、活物質薄膜成分と基板成分の金属間化合物から形成されていてもよいし、固溶体から形成されていてもよい。混合相が金属間化合物から形成されるか、固溶体から形成されるかは、活物質成分及び基板成分の種類や組成比、あるいは混合相の形成条件等により定まる。

【0019】上記混合相は、活物質薄膜を形成した後、熱処理することにより形成することができる。熱処理の温度や時間、及び熱処理の雰囲気等により混合相の厚みや形態を制御することができる。例えば、活物質薄膜が錫を主成分としており、基板が銅から形成されている場合には、例えば、160~240°Cの範囲の温度で真空中に熱処理することにより混合相を形成することができる。

【0020】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiC(CF₃SO₃)₂、LiC(C₂F₅SO₃)₂など及びそれらの混合物が例示され

る。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_xN などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての Li 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0021】本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0022】

* 【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0023】〔電極の作製〕厚み $18\ \mu\text{m}$ の電解銅箔（表面粗さ $R_a = 0.29\ \mu\text{m}$ ）の上に、電解めっき法により、厚み $2\ \mu\text{m}$ の錫薄膜を形成した。陽極として錫を用い、めっき浴としては、表1、表2、及び表3に示す組成のものを用いた。

【0024】表1に示す組成のめっき浴を用いたものを本発明電極a1とし、表2に示す組成のめっき浴を用いたものを本発明電極b1とし、表3に示す組成のめっき浴を用いたものを比較電極c1とした。表1に示す組成のめっき浴及び表2に示す組成のめっき浴は、いわゆる無光沢めっきに用いられるめっき浴である。

【0025】

* 【表1】

物質名	濃度
硫酸第一スズ	$13\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
有機酸	$0.8\ \text{N}$
添加剤(日鉛カラーリング社製)	$30\ \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$

【0026】

* * 【表2】

物質名	濃度
ホウフッ化スズ	$200\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ホウフッ化水素酸	$150\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ホウ酸	$25\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
ペプトン	$5\ \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$

【0027】

★30★【表3】

物質名	濃度
硫酸第一スズ	$15\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
硫酸(98%)	$170\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
添加剤(日鉛カラーリング社製)	$50\ \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$

【0028】また、熱処理によって錫と銅の混合相を形成した場合についても検討するため、本発明電極a1、本発明電極b1、及び比較電極c1を、それぞれ200°Cで24時間真空中に熱処理し、それぞれ本発明電極a2、本発明電極b2、及び比較電極c2とした。

【0029】上記各電極の活物質薄膜の表面を後述の走査型共焦点レーザー顕微鏡で観察した。図1、図2、及び図3は、それぞれ本発明電極a1、本発明電極b1、比較電極c1の活物質薄膜の表面を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真である。図4、図5、及び図6は、それぞれ本発明電極a2、本発明電極b2、及び比較電極c2の活物質薄膜表面を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真である。倍率はいずれも2000倍である。

【0030】〔活物質薄膜表面の表面粗さ R_a 等の測定〕以上のようにして作製した各電極について、活物質

薄膜（錫薄膜）表面の表面粗さ R_a 、最大高さ R_y 、及び薄膜表面の表面積を、走査型共焦点レーザー顕微鏡（オリンパス光学工業社製、OLS1100、光源Arレーザー（488 nm）、カットオフ1/5）を用いて40測定した。測定条件は対物レンズ100倍とし、測定範囲 $128 \times 96\ \mu\text{m}$ とした。

【0031】表面粗さ R_a 、最大高さ R_y の測定線分は、 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の試料を9等分し、各部分の中央において、図7に示すように、O、X、及びYの3点を選び、O-X及びO-Yの線分を測定した。

【0032】活物質薄膜の（表面積/正射影投影面積）の比率は、同様にO-X-Yで囲まれる三角形の面内の活物質薄膜の表面積と、O-X-Yの三角形の面積から求めた。

【0033】なお、表面粗さ R_a 及び最大高さ R_y は、

日本工業規格（JIS B 0601-1994）に準拠して測定した。表面粗さRa及び最大高さRyは合計18個の測定結果を平均し、平均値を表4及び表5に示した。また、（活物質薄膜の表面粗さRa）-（基板の表面粗さRa=0.29μm）の値を算出し、表4及び表5に示した。また、（表面積／正射影投影面積）の比についても、合計9個の測定結果の平均値を表4及び表5に示した。

【0034】〔電解液の作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットル溶解させて電解液を作製した。

【0035】〔ビーカーセルの作製〕上記各電極を2cm×2cmの大きさに切り取ったものを作極として用い、図8に示すようなビーカーセルを作製した。図8に示すように、ビーカーセルは、容器1内に入れられた電解液中に、対極3、作用極4、及び参照極5を浸漬する*

	本発明電極a1	本発明電極b1	比較電極c1
活物質薄膜 表面粗さRa (μm)	0.65	0.41	0.08
活物質薄膜Ra -基板Ra (μm)	0.36	0.12	-0.21
活物質薄膜 最大高さRy (μm)	4.70	3.31	0.75
表面積/ 正射影投影面積	2.01	2.95	1.04
容量維持率(%)	40	28	19

【0039】

※30※【表5】

	本発明電極a2	本発明電極b2	比較電極c2
活物質薄膜 表面粗さRa (μm)	0.69	0.41	0.14
活物質薄膜Ra -基板Ra (μm)	0.40	0.12	-0.15
活物質薄膜 最大高さRy (μm)	5.11	3.44	1.10
表面積/ 正射影投影面積	2.19	3.05	1.06
容量維持率(%)	90	73	54

【0040】表4及び表5から明らかなように、（活物質薄膜の表面粗さRa）-（基板の表面粗さRa）の値が0.1μm以上である本発明電極a1、b1、a2、及びb2は、比較電極c1及びc2に比べ、良好な容量維持率を示しており、充放電サイクル特性に優れていることがわかる。これは活物質の表面が充分に粗いので、活物質表層において活物質がLiと反応して膨張収縮する際に加わる応力を緩和し、活物質の割れを制御するこ

とができたためと考えられる。この結果、活物質表面の劣化を抑制することができ、充放電サイクル特性が向上したと考えられる。

【0041】また、表4に示す結果と表5に示す結果との比較から、熱処理により活物質薄膜と基板との界面に混合相を形成することにより、充放電サイクル特性が向上することがわかる。なお、混合相においては錫と銅の金属間化合物が形成されていることを確認した。

*ことにより構成されている。電解液2としては、上記電解液を用い、対極3及び参照極5としてはリチウム金属を用いた。

【0036】〔サイクル特性の測定〕上記のようにして作製したビーカーセルを、それぞれ25°Cにて0.2mAで0V(v.s. Li/Li⁺)まで定電流充電を行い、その後0.2mAで2V(v.s. Li/Li⁺)まで定電流放電を行い、これを1サイクルとして、10サイクルまで充放電を行い、以下の式に定義される容量維持率を求めた。表4及び表5に結果を示す。なお、ここでは、作用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電としている。

【0037】容量維持率(%)=(10サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100

【0038】

【表4】

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電極a1の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図2】本発明電極b1の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図3】比較電極c1の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図4】本発明電極a2の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図5】本発明電極b2の活物質薄膜の表面状態を示す*

*走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図6】比較電極c2の活物質薄膜の表面状態を示す走査型共焦点レーザー顕微鏡写真（倍率2000倍）。

【図7】活物質薄膜表面の測定箇所を説明するための平面図。

【図8】本発明の実施例において作製したピーカーセルを示す模式的断面図。

【符号の説明】

1…容器

2…電解液

3…対極

4…作用極

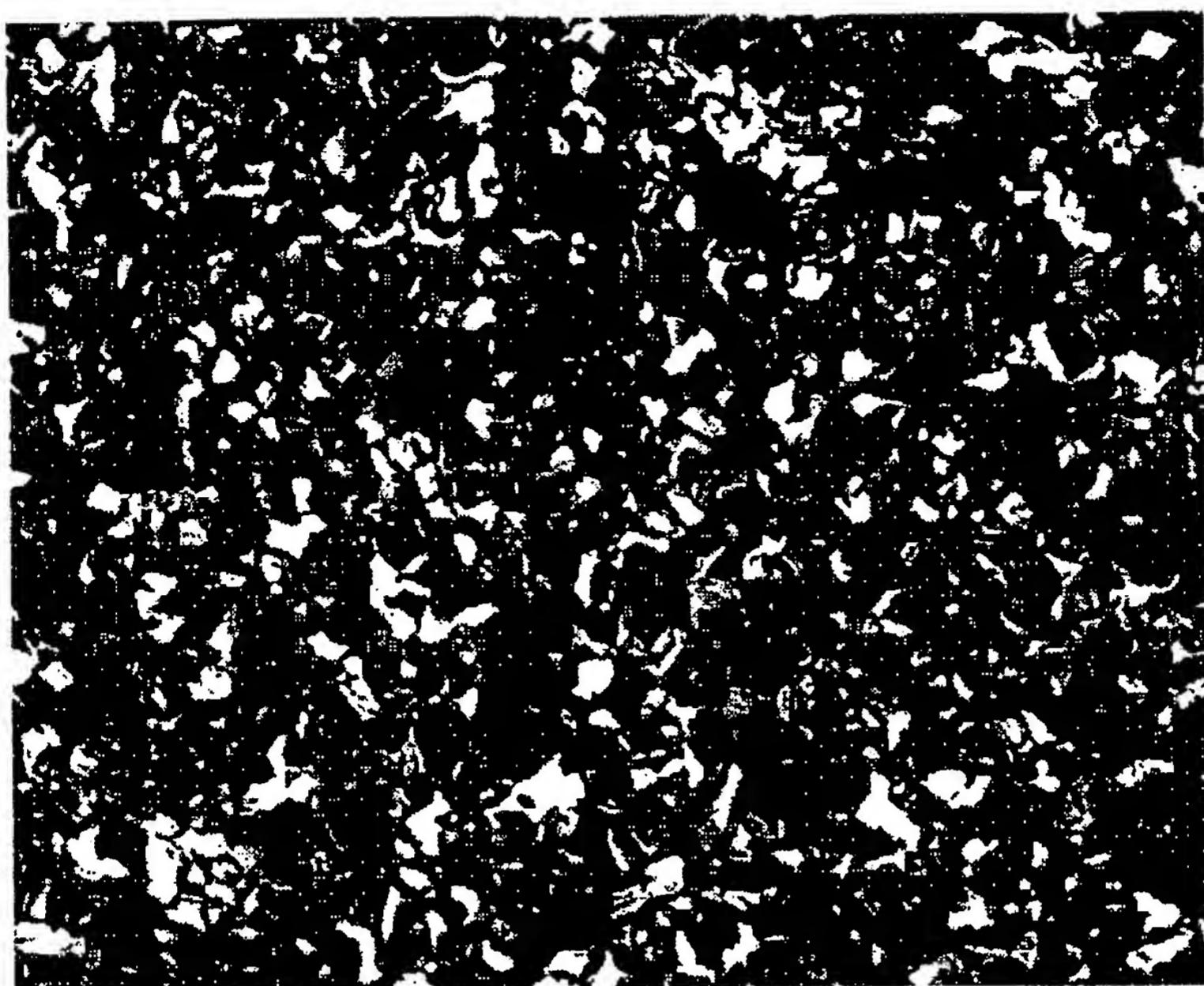
5…参照極

【図1】

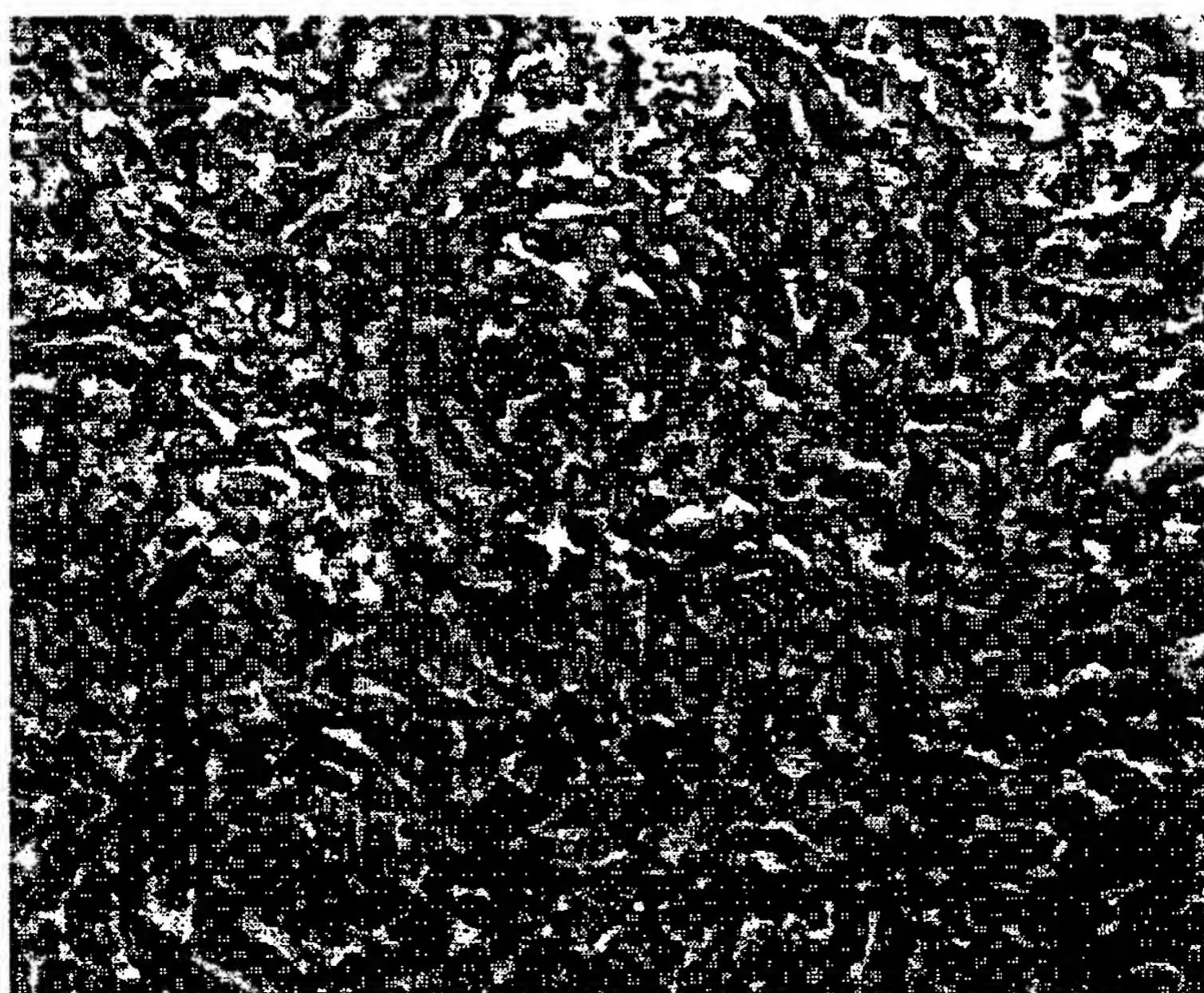
【図7】

JETI AVAILABLE COPY

【図2】

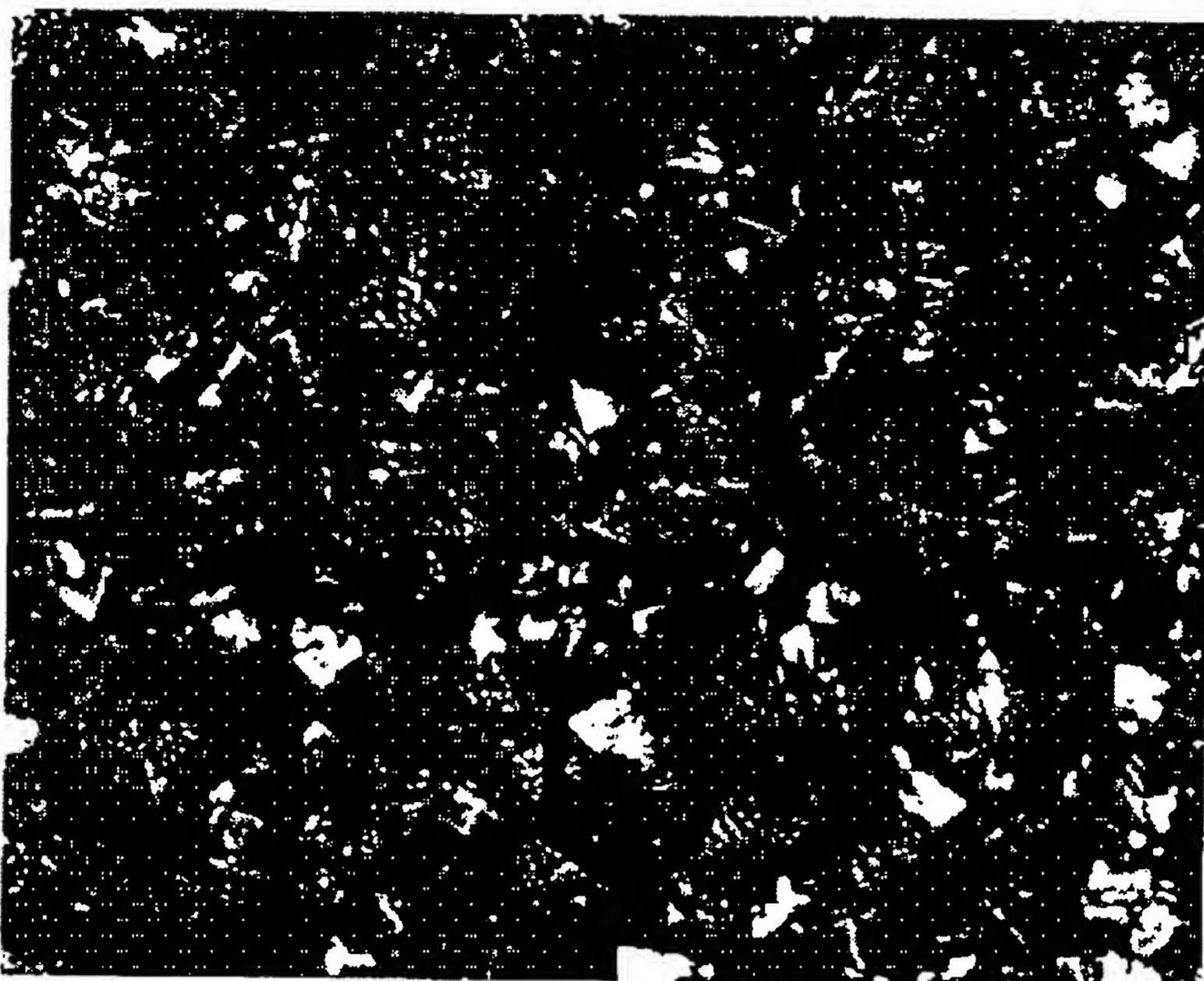


【図3】

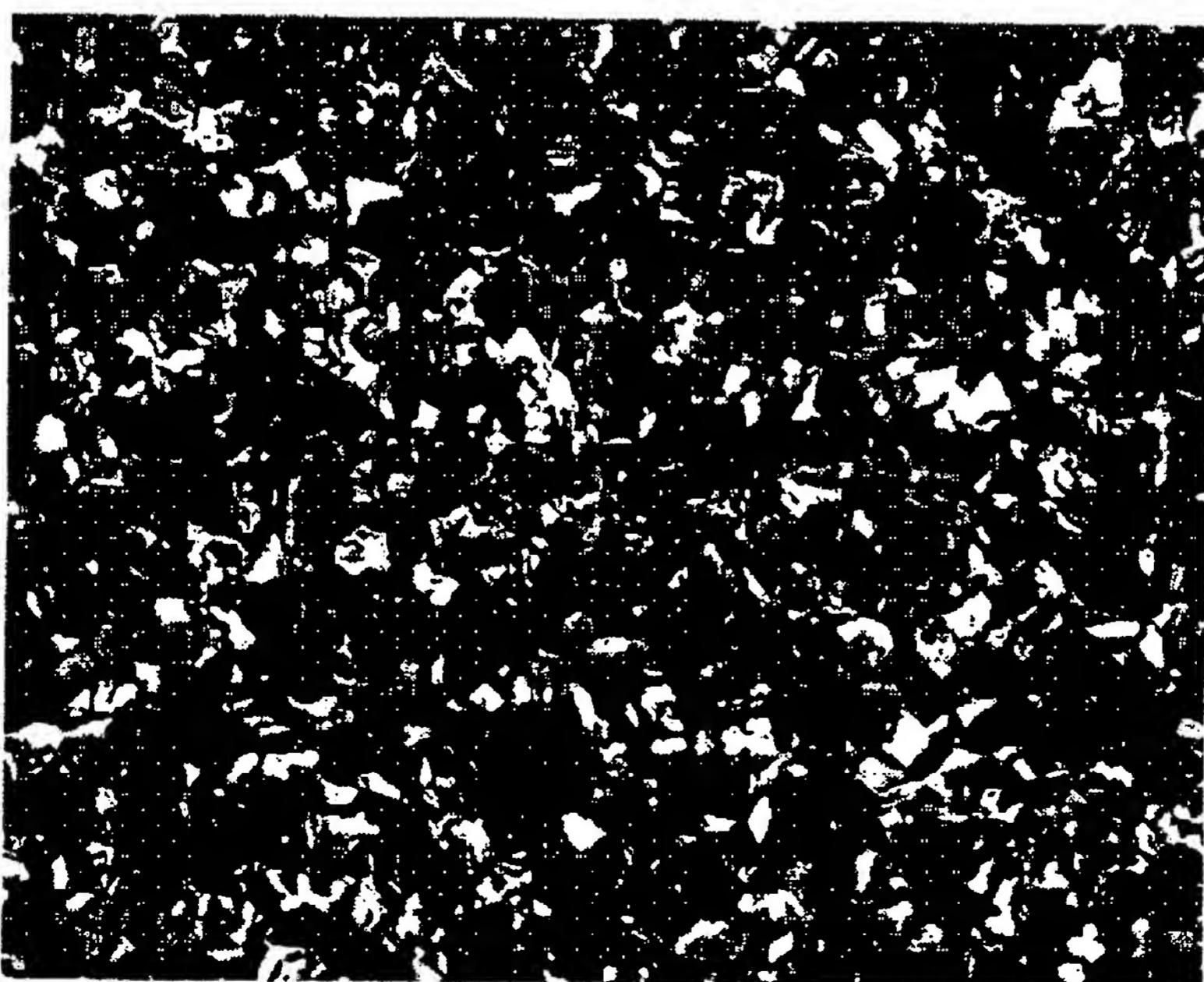


BEST AVAILABLE COPY

【図4】



【図5】

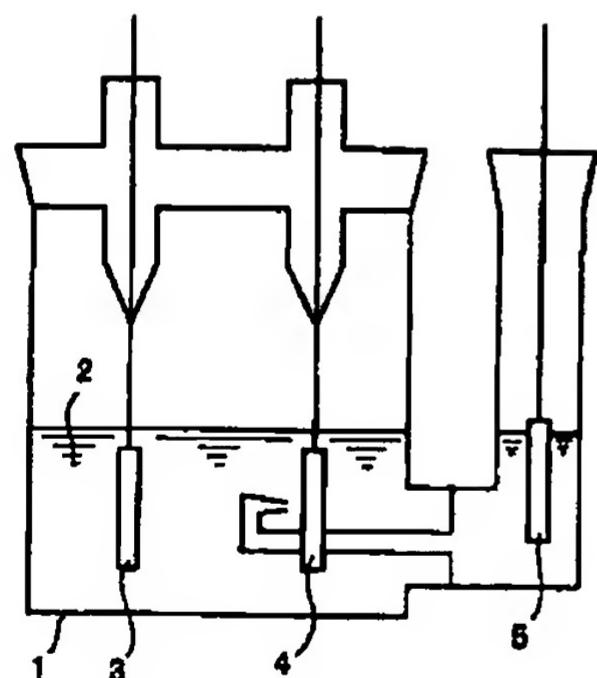


BEST AVAILABLE COPY

【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 藤本 正久
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 神野 丸男
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

BEST AVAILABLE COPY

F ターム(参考) SH017 AA03 BB16 CC01 DD05 EE01
SH029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AL12
AM03 AM04 AM07 HJ00
SH050 AA07 AA08 BA16 CA05 CA08
CA09 CB12 DA03 DA04 DA07
FA18 GA02 GA24 HA00